

# Aqueous coating compositions based on secondary dispersions of copolymers of acrylic or methacrylic esters containing carboxylic groups.

**Publication number:** DE3727112

**Publication date:** 1989-02-23

**Inventor:** NEUBERT GERHARD DR (DE)

**Applicant:** BASF AG (DE)

**Classification:**

- **international:** *C09D5/22; B01F17/00; B01F17/14; C08K5/521;  
C09D7/02; C09D7/12; C09D133/04; C09D133/06;  
C09D5/22; B01F17/00; B01F17/14; C08K5/00;  
C09D7/02; C09D7/12; C09D133/04; C09D133/06;  
(IPC1-7): B01F17/14; C09D3/80; C09D5/02; C09D5/08;  
C09D5/22; C09D7/02; C09D7/12*

- **European:** B01F17/00R; C08K5/521; C09D133/06B2

**Application number:** DE19873727112 19870814

**Priority number(s):** DE19873727112 19870814

**Also published as:**



EP0303207 (A1)



US5073585 (A1)



JP1070570 (A)



EP0303207 (B1)

Abstract not available for DE3727112

[Report a data error here](#)

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

⑯ DE 3727112 A1

⑯ Int. Cl. 4:

**C09D 3/80**

C 09 D 7/12

C 09 D 7/02

C 09 D 5/08

C 09 D 5/02

C 09 D 5/22

B 01 F 17/14

// C09D 3/64

(C08J 3/06,

C08L 33:06,

C08K 5:52)

⑯ Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:

Neubert, Gerhard, Dr., 6719 Battenberg, DE

⑯ Wässrige Beschichtungsstoffe auf Basis von Sekundärdispersionen Carboxylgruppen enthaltender Copolymerisate von Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern

Wässrige Beschichtungsstoffe auf Basis einer Mischung aus

(A) wässrigen Sekundärdispersionen von Carboxylgruppen enthaltenden Copolymerisaten von Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern mit einer Säurezahl von 15-150 und einem K-Wert von 22-50 als Bindemittel,

(B) mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf die Bindemittel (A), an Pigmenten und/oder Füllstoffen, die jeweils eine Calcium- oder Magnesiumverbindung enthalten oder daraus bestehen und

(C) 0,1-10 Gew.-%, bezogen auf die Bestandteile (B) Phosphorsäuremonoester, deren Alkoholkomponente sich von alkoxilierten C<sub>4</sub>-bis C<sub>24</sub>-Alkoholen, Phenolen oder Alkylphenolen ableitet,

wobei die Konzentration der Komponente (B), bezogen auf die Feststoffe von (A) und (B), 2-70 Vol.-% beträgt.

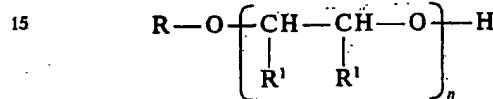
DE 3727112 A1

DE 3727112 A1

## Patentansprüche

1. Wässrige Beschichtungsstoffe auf Basis von Sekundärdispersionen Carboxylgruppen enthaltender Copolymerisate von Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern, Pigmenten oder Füllstoffen sowie gegebenenfalls üblichen Hilfsstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsstoffe

5 (A) wässrige Sekundärdispersionen von Carboxylgruppen enthaltenden Copolymerisaten von Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern mit einer Säurezahl von 15 bis 150 und einem K-Wert von 22 bis 50 als Bindemittel,  
10 (B) mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf die Bindemittel (A), an Pigmenten und oder Füllstoffen, die jeweils eine Calcium- oder Magnesiumverbindung enthalten oder daraus bestehen und  
15 (C) 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Bestandteile (B), Phosphorsäuremonoester, deren Alkoholkomponente sich von Verbindungen der Formel



20 ableitet, in der  
 $R = C_4$ -bis  $C_{24}$ -Alkyl, Phenyl,  $C_1$ -bis  $C_{18}$ -Alkylphenyl  
 $R^1 = H, CH_3, C_2H_5$  und  
 $n = 1$  bis 50 ist,

25 als Dispergiermittel enthalten, wobei die Volumenkonzentration der Komponente (B), bezogen auf die Feststoffe von (A) und (B), 2 bis 70 Vol.-% beträgt.

2. Wässrige Beschichtungsstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel (A) erhältlich sind durch Copolymerisieren von

30 a) 80 bis 98,5 Gew.-% mindestens eines Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden geradkettigen oder verzweigten Monoalkanol, wobei diese (Meth-)acrylsäureester bis zu 65 Gew.-% durch Vinylaromaten, copolymerisierbare Vinylester mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen oder copolymerisierbare olefinisch ungesättigte Dicarbonsäurediester mit 6 bis 32 Kohlenstoffatome ersetzt sein können  
35 b) 1,5 bis 20 Gew.-% mindestens einer copolymerisierbaren, olefinisch ungesättigten 3 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltenden organischen Verbindung mit mindestens einer Carboxyl- oder Carbonsäure-anhydridgruppe und  
c) 0 bis 30 Gew.-% weiterer, unter a) und b) nicht genannter copolymerisierbarer olefinisch ungesättigter organischer Verbindungen, die eine hydrophile Gruppe aufweisen, mit der Maßgabe, daß die Summe der unter a) bis c) genannten Prozentzahlen gleich 100 ist und die Copolymerisation in einem organischen, mit Wasser zumindest teilweise mischbaren Lösemittel durchgeführt, das resultierende Copolymerisat unter Zusatz von Ammoniak oder Aminen in Wasser dispergiert und anschließend gegebenenfalls das überschüssige Lösemittel abdestilliert wird.

40 3. Wässrige Beschichtungsstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel (A) zu 25 bis 75 Gew.-% aus einer Komponente I und zu 25 bis 75 Gew.-% aus einer Komponente II besteht, wobei die Summe der unter I und II genannten Prozentzahlen 100 beträgt, Komponente I ein Copolymerisat ist, das

45 a) 80 bis 98,5 Gew.-% mindestens eines Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit einem 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden Monoalkanol ohne weitere funktionelle Gruppe, wobei bis zu 65 Gew.-% dieser Acryl- oder Methacrylsäureester durch Vinylaromaten ersetzt sein können,  
b) 1,5 bis 20 Gew.-% mindestens einer copolymerisierbaren olefinisch ungesättigten 3 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltenden organischen Verbindungen mit mindestens einer Carboxyl- oder Carbonsäure-anhydridgruppe und  
c) 0 bis 30 Gew.-% weitere, unter (a) und (b) nicht genannter carboxyl- und carbonsäureanhydridgruppenfreier copolymerisierbarer olefinisch ungesättigter organischer Verbindungen ist, einpolymerisiert enthält, wobei die Summe der unter (a) bis (c) genannten Prozentzahlen immer 100 beträgt, und Komponente II ein ausschließlich aus den Comonomeren (a) und (c) aufgebautes Copolymerisat ist, mit der Maßgabe, daß zunächst eine der beiden Komponenten I oder II in einem organischen Lösemittel polymerisiert und in der so erhaltenen Polymerlösung dann die andere Komponente polymerisiert wird, die resultierende Mischung aus I und II dann unter Zusatz von Ammoniak oder Aminen in Wasser dispergiert und anschließend gegebenenfalls überschüssiges Lösemittel abdestilliert wird.

55 4. Wässrige Beschichtungsstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil (B) Calcit, Dolomit, Kreide, Calciumferrite, Calciummolybdate und/oder mit Calciumoxid modifizierte Aluminate, Silikate oder Aluminiumsilikate enthalten.

60 5. Wässrige Beschichtungsstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil (C) Phosphorsäuremonoester enthalten, deren Alkoholkomponente sich von Verbindungen der Formel



ableitet, in der

ORIGINAL INSPECTED

$R = C_6$ - bis  $C_{18}$ -Alkyl und  
 $n = 3$  bis 25 bedeutet.

6. Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Beschichtungsstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst eine wäßrige Suspension von Pigmenten oder Füllstoffen (B) in Gegenwart des Dispergiermittels (C) herstellt und danach in die so erhaltene Suspension das Bindemittel (A) einarbeitet. 5

7. Verwendung der wäßrigen Beschichtungsstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 5 als Korrosionsschutz- oder Straßenmarkierungsfarben.

## Beschreibung 10

Beschichtungen, die unter Verwendung der üblichen wäßrigen Primärdispersionen als Bindemittel hergestellt werden, quellen im Vergleich zu Beschichtungen, die als Bindemittel in organischen Lösemitteln lösliche Copolymerisate enthalten, relativ schnell und stark bei Einwirkung von Feuchtigkeit unter Wasseraufnahme auf und werden dadurch für korrosivwirkende Substanzen, wie Sauerstoff, Kohlendioxid, Schwefeldioxid und Salze, durchlässig. Die Beschichtungsfilme verlieren dadurch weitgehend ihre Schutzfunktion für den darunterliegenden Werkstoff sowie die Haftfestigkeit darauf und bieten dann einer mechanischen Beanspruchung nur noch wenig Widerstand. Derartige Beschichtungen eignen sich daher im allgemeinen nicht oder nur bedingt für den Schutz von Metallen und vielen anderen Werkstoffen gegen witterungsbedingte Korrosion oder für Beschichtungen zur Markierung von Straßen und dgl. Wäßrige Beschichtungsstoffe auf Basis von Primärdispersionen haben sich daher für Anwendungsgebiete, bei denen starke korrosive Beanspruchungen auftreten können, im allgemeinen nicht gegen die in einem organischen Lösemittel gelösten Beschichtungsstoffe durchsetzen können. 15

Aus der EP-PS 91 012 und der DE-OS 35 43 361 sind wäßrige Sekundärdispersionen bekannt, die bei dem Einsatz in wäßrigen Beschichtungsstoffen, die bei Verwendung der Primärdispersionen resultierenden Nachteile nicht mehr aufweisen. Bei der Herstellung von Pigmenten bzw. Füllstoffen enthaltenden wäßrigen Beschichtungsstoffen auf Basis der bekannten Sekundärdispersionen stößt man jedoch auf Probleme anderer Art. In vielen Fällen tritt bereits kurz nach der Herstellung der pigmentierten wäßrigen Beschichtungsstoffe eine Wasserunverträglichkeit der Bestandteile ein, so daß es zu Koagulation und Ausbildung von 2 Phasen kommt. In anderen Fällen bildet sich erst nach längerer Lagerung der wäßrigen pigmentierten Beschichtungsstoffe eine Wasserunverträglichkeit aus, die auch hier dazu führt, daß die Beschichtungsstoffe nicht mehr brauchbar sind. Dieser gravierende Nachteil macht sich um so mehr bemerkbar, je höher die Säurezahl des Bindemittels (z. B. über 40) und je höher der K-Wert der Copolymerisate (z. B. oberhalb von 22) liegt. Diese Nachteile können auch nicht dadurch behoben werden, daß man die Pigmente bzw. Füllstoffe mit Hilfe eines bekannten Dispergiermittels auf Basis von niedrigmolekularen Polyacrylsäuren oder polyphosphorsäuren Salzen behandelt. Die Anwesenheit von derartigen Pigmentdispergiermitteln in den pigmentierten Beschichtungsstoffen auf Basis der Sekundärdispersionen führt vielmehr noch zu einer weiteren Verringerung der Stabilität der Beschichtungsstoffe gegenüber den dispergiermittelfreien Beschichtungsstoffen. Zur Herstellung von wäßrigen Beschichtungsstoffen auf Basis der Sekundärdispersionen ist man daher auf unpigmentierte, niedrig pigmentierte oder gegenüber dem Bindemittel vollkommen inerte Pigmente bzw. Füllstoffe, wie Eisenoxidrot, Schwerspat und spezielle Rutil-Typen angewiesen. Nur in diesen Fällen erhält man wäßrige Beschichtungsstoffe, die eine für die meisten Fälle ausreichende Lagerbeständigkeit besitzen. 20 25 30 35 40

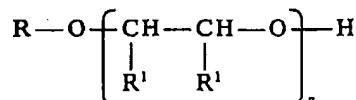
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, pigmentierte, wäßrige Beschichtungsstoffe auf Basis von Sekundärdispersionen mit einer gegenüber den bekannten Beschichtungsstoffen verbesserten Lagerbeständigkeit zur Verfügung zu stellen. Eine weitere Aufgabe besteht darin, pigmentierte, wäßrige Beschichtungsstoffe aufzuzeigen, die zu Beschichtungen führen, deren Schutzeigenschaften gegen umweltbedingte korrosive Einflüsse gegenüber den bekannten Mitteln verbessert sind. 45

Die Aufgabe wird erfundungsgemäß gelöst mit wäßrigen Beschichtungsstoffen auf Basis von Sekundärdispersionen Carboxylgruppen enthaltender Copolymerisate von Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern, Pigmenten oder Füllstoffen sowie gegebenenfalls üblichen Hilfsstoffen, wenn die Beschichtungsstoffe 50

(A) wäßrige Sekundärdispersionen von Carboxylgruppen enthaltenden Copolymerisaten von Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern mit einer Säurezahl von 15 bis 150 und einem K-Wert von 22 bis 50 als Bindemittel,

(B) mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf die Bindemittel (A), an Pigmenten und/oder Füllstoffen, die jeweils eine Calcium- oder Magnesiumverbindung enthalten oder daraus bestehen und 55

(C) 0,1–10 Gew.-%, bezogen auf die Bestandteile (B), Phosphorsäuremonoester, deren Alkoholkomponente sich von Verbindungen der Formel



ableitet, in der

$R = C_4$ - bis  $C_{24}$ -Alkyl, Phenyl,  $C_1$ - bis  $C_{18}$ -Alkylphenyl

$R^1 = H, CH_3, C_2H_5$  und

$n = 1$  bis 50 ist,

als Dispergiermittel enthalten, wobei die Volumenkonzentration der Komponente (B), bezogen auf die Feststoffe von (A) und (B), 2 bis 70 Vol.-% beträgt.

Der Vorteil der erfundungsgemäßen Beschichtungsstoffe im Vergleich zu herkömmlichen wässrigen Beschichtungsstoffen auf der Basis von wässrigen Primärdispersionen von Polymerisaten ist vor allem durch die bessere Wasserquellfestigkeit der Beschichtungen und den dadurch bedingten besseren Schutz für die damit beschichteten Werkstoffe gegen witterungsbedingte oder andere korrosive Beanspruchungen, z. B. durch Salzsprühnebel, sowie durch die bessere Haltbarkeit der Beschichtungen bei gleichzeitig witterungsbedingten und mechanischen Beanspruchungen gegeben. Gegenüber den bekannten wässrigen pigmentierten Beschichtungsstoffen auf Basis von Sekundärdispersionen zeichnen sich die erfundungsgemäßen Beschichtungsstoffe überraschenderweise durch eine entscheidend verbesserte Lagerstabilität aus. Es ist vor allem auch möglich, hochpigmentierte Beschichtungsstoffe mit einer guten Lagerstabilität herzustellen.

Als Bindemittel (A) werden wässrige Sekundärdispersionen von Carboxylgruppen enthaltenden Copolymerisaten von Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern mit einer Säurezahl von 15—150, vorzugsweise 20—80 und insbesondere 25—50 und einem K-Wert von 22—50, vorzugsweise 28 bis 40 verwendet. Die Herstellung derartiger Bindemittel wird beispielsweise in der EP-PS 91 021 und in der DE-OS 35 43 361 beschrieben. Die Bindemittel (A) sind z. B. erhältlich durch Copolymerisieren von

- 20 a) 80 bis 98,5 Gew.-% mindestens eines Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden geradkettigen oder verzweigten Monoalkohol, wobei diese Acrylsäure- oder Methacrylsäureester bis zu 65 Gew.-% durch Vinylaromaten, insbesondere Styrol, copolymerisierbare Vinylester mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen oder copolymerisierbare olefinisch ungesättigte Dicarbonsäure-diester mit 6 bis 32 Kohlenstoffatomen ersetzt sein können
- 25 b) 1,5 bis 20 Gew.-% mindestens einer copolymerisierbaren, olefinisch ungesättigten 3 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltenden organischen Verbindung mit mindestens einer Carboxyl- oder Carbonsäureanhydridgruppe und
- c) 0 bis 30 Gew.-% weiterer, unter a) und b) nicht genannter copolymerisierbarer olefinisch ungesättigter organischer Verbindungen, die eine hydrophile Gruppe aufweisen,

mit der Maßgabe, daß die Summe der unter a) bis c) genannten Prozentzahlen gleich 100 ist und die Copolymerisation in einem organischen, mit Wasser zumindest teilweise mischbaren Lösemittel durchgeführt, das resultierende Copolymerisat unter Zusatz von Ammoniak oder Aminen in Wasser dispergiert und anschließend gegebenenfalls das überschüssige Lösemittel abdestilliert wird.

Als Komponente (a) kommen Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem 1—20 Kohlenstoffatome enthaltenden geradkettigen oder verzweigten Monoalkohol in Betracht, z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Isopropylacrylat, Methylmethacrylat, n-Acrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, Tertiärbutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Laurylacrylat sowie Gemische der genannten Ester. Vorzugsweise verwendet man n-Butylacrylat, Isobutylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Als Vinylaromaten, die die Acrylsäure- und Methacrylsäureester teilweise ersetzen können, eignen sich z. B. Styrol und Vinyltoluol. Die Vinylaromaten können die (Meth)acrylsäureester bis zu 65, vorzugsweise 20—50 Gew.-% ersetzen. Die (Meth)acrylsäureester können auch teilweise durch Vinylester mit 4—14 Kohlenstoffatomen oder durch copolymerisierbare olefinisch ungesättigte Dicarbonsäureester mit 6—32 Kohlenstoffatomen ersetzt sein. Als Vinylester kommen beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat und als Dicarbonsäureester solche der Maleinsäure in Betracht, z. B. Maleinsäure-di-n-butylerster oder Maleinsäure-di-isobutylerster. Die Komponente (a) besteht vorzugsweise aus einer Mischung von mindestens einem hartmachenden Monomeren, wie Methylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Tertiärbutylacrylat oder Styrol und mindestens einem weichmachenden Monomeren, z. B. Acrylsäureester von  $C_2$  bis  $C_{18}$  Monoalkoholen.

Als Komponente (b) kommen copolymerisierbare, olefinisch ungesättigte, 3—10 Kohlenstoffatome enthaltende organische Verbindungen mit mindestens einer Carboxyl- oder Carbonsäureanhydridgruppe in Frage, z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure bzw. die Anhydride oder Halbester dieser Dicarbonsäuren. Die Anhydridgruppen der Copolymerisate können vor dem Neutralisieren mit Ammoniak, beispielsweise durch Erwärmen mit 1—8 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkoholen oder Glykolethern in die entsprechenden Halbestergruppen enthaltenden Copolymerisate überführt werden. Beispiele für solche Alkohole bzw. Glykolerster sind Ethanol, Isopropanol, Butanol und Butylglykol. Vorzugsweise verwendet man als Monomere der Komponente (b) Acrylsäure, Itaconsäure und Maleinsäureanhydrid. Die Monomeren der Komponente (b) sind zu 1,5—20, vorzugsweise 2—9 Gew.-% einpolymerisiert.

Als Komponente (c) der Copolymerisate kommen unter (a) und (b) nicht genannte copolymerisierbare, olefinisch ungesättigte organische Verbindungen in Betracht, die eine hydrophile Gruppe aufweisen. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Monoacrylate und Monomethacrylate von Alkandiolen, z. B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Butandiolmonoacrylat und Butandiolmonomethacrylat, sowie um Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril und Methacrylnitril.

Besonders bevorzugt zum Einsatz als Bindemittel (A) zu verwendende Copolymerisate erhält man, wenn man die oben angegebenen Monomeren (a) bis (c) in spezieller Weise der Copolymerisation unterwirft. Man erhält dann ein Copolymerisat, das zu 25 bis 75 Gew.-% aus einer Komponente I und zu 25 bis 75 Gew.-% aus einer Komponente II besteht, wobei die Summe der unter I und II genannten Prozentzahlen 100 beträgt. Die Komponente I ist dabei ein Copolymerisat, das

- (a) 80 bis 98,5 Gew.-% mindestens eines Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem 1 bis 20 Kohlenstoff enthaltenden Monoalkanol ohne weitere funktionelle Gruppe, wobei bis zu 65 Gew.-% dieser

Acryl- oder Methacrylsäureester durch Vinylaromaten ersetzt sein können,  
 (b) 1,5 bis 20 Gew.-% mindestens einer copolymerisierbaren, olefinisch ungesättigten 3 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltenden organischen Verbindung mit mindestens einer Carboxyl- oder Carbonsäureanhydridgruppe und  
 (c) 0 bis 30 Gew.-% weiterer, unter (a) und (b) nicht genannter Carboxyl- und Carbonsäureanhydridgruppen freier copolymerisierbarer, olefinisch ungesättigter organischer Verbindungen einpolymerisiert enthält, wobei die Summe der unter (a) bis (c) genannten Prozentzahlen immer 100 beträgt.

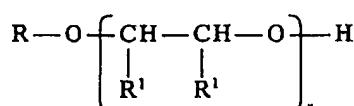
Diese Komponente des Copolymerisats entspricht dem Copolymerisat, das aus der EP-PS 91 021 bekannt ist. Das Bindemittel (A) enthält jedoch vorzugsweise noch eine Komponente II, bei der es sich um ein ausschließlich aus den Copolymeren der Gruppe (a) und (c) aufgebautes Copolymerisat handelt. Wesentlich ist dabei, daß zunächst eine der beiden Komponenten I und II in einem organischen Lösemittel oder in Substanz polymerisiert wird und daß in der so erhaltenen Polymerlösung bzw. Schmelze des Polymeren dann die andere Komponente der Copolymerisation unterworfen wird. Die so resultierende Mischung der Copolymerisate der Komponenten I und II wird dann unter Zusatz von Ammoniak oder Aminen in Wasser dispergiert. Falls erforderlich, wird das überschüssige organische Lösemittel abdestilliert. Die den Bindemitteln (A) zugrundeliegenden Copolymerisate werden durch Substanzpolymerisation oder Lösungspolymerisation hergestellt. Besonders bevorzugt ist die Polymerisation in Gegenwart zumindest eines Teils bis zum Lösen der Copolymerisate erforderlichen mit Wasser vollständig mischbaren organischen Lösemittels. Die Polymerisation kann auch in aromatischen Kohlenwasserstoffen durchgeführt werden, z. B. in Toluol oder Xylool. Diese inerten Lösemittel werden beim Lösen der Polymerisate in Wasser emulgiert. Überschüssiges Lösemittel, das in der Dispersion bzw. in der Lösung verbleibt, kann später bei der Verfilmung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe als Filmhilfsmittel dienen. Derartige Lösemittel sind beispielsweise höhersiedende Aromaten mit einem Siedebereich zwischen etwa 120 und 220°C oder bevorzugt mit Wasser mischbare Lösemittel, wie z. B. Butylglykol, Butyldiglykol, Methoxypropanole, Isopropoxypropanole und n-Propanol.

Die Sekundärdispersionen werden aus den Lösungen bzw. Schmelzen der Copolymerisate hergestellt. Der Feststoffgehalt der Polymerisatlösungen beträgt vorzugsweise 60 bis etwa 90 Gew.-%. Diese Copolymerisatlösungen bzw. die Polymerschmelzen werden dann mit Ammoniak oder Aminen, z. B. Trimethylamin, Triethylamin, Dimethyläthanamin, versetzt und in Wasser dispergiert bzw. gelöst. Man erhält auf diese Weise stabile Dispersionen, bzw. Lösungen mit einem pH-Wert in dem Bereich von 7,0 bis über 10. Der Feststoffgehalt der Dispersionen beträgt etwa 25 bis 60 Gew.-%. Falls Dispersionen mit einem besonders niedrigen Gehalt an organischen Lösemitteln gewünscht sind, kann das in den Dispersionen vorhandene organische Lösemittel azeotrop abdestilliert werden. Der Feststoffgehalt der wäßrigen Copolymerisatlösungen beträgt 5 bis 40 Gew.-%.

Die wäßrigen Beschichtungsstoffe enthalten als Komponente (B) mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf die Bindemittel (A), an Pigmenten und/oder Füllstoffen, die jeweils eine Calcium- oder Magnesiumverbindung enthalten oder daraus bestehen. Bei diesen Pigmenten bzw. Füllstoffen handelt es sich um natürliche vorkommende Calcite oder Dolomite, Kreide, gefälltes Calciumcarbonat oder synthetische Pigmente, wie z. B. Calciumferrite, Calciummolybdate oder auch um mit Calciumoxid modifizierte Aluminate, Silikate oder Aluminiumsilikate. Mit Ausnahme von Pigmenten und Füllstoffen auf der Basis von Zinkoxid und dessen Salze lassen sich mit allen gängigen Pigmenten und Füllstoffen lagerbeständiger Beschichtungsstoffe herstellen.

Feinteilige, an der Teilchenoberfläche calcium- bzw. magnesiumreiche Stoffe (B) koagulieren naturgemäß das anionische Bindemittel (A) schneller und vollständiger als grobteilige. Dementsprechend sind dafür auch größere Mengen des erfindungsgemäß einzusetzenden Pigmentdispersiermittels (C) erforderlich, um die gewünschte Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe zu gewährleisten. Die an der Teilchenoberfläche befindlichen Calcium- bzw. Magnesiumionen reagieren mit den Carboxylgruppen des Bindemittels (A) unter Vernetzung.

Die wäßrigen Beschichtungsstoffe enthalten als Komponente (C) 0,1–10, vorzugsweise 0,5–5 Gew.-% Phosphorsäuremonoester, deren Alkoholkomponente sich von Verbindungen der Formel



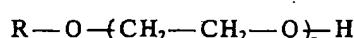
ableitet, in der

R = C<sub>4</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkyl, Phenyl, C<sup>1</sup>- bis C<sub>18</sub>-Alkylphenyl

R<sup>1</sup> = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und

n = 1 bis 50 ist.

Diese Phosphorsäuremonoester haben Säurezahlen nach DIN 53 402 von 50–600, vorzugsweise von 110–450 und insbesondere zwischen 200 und 350. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Phosphorsäuremonoestern, deren Alkoholkomponente sich von Verbindungen der Formel



ableitet, in der

R = C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl und

n = 3 bis 25 bedeutet.

Die den Phosphorsäuremonoestern zugrundeliegende Phosphorsäure kann anteilig zur Di- oder Tri-Phosphorsäure kondensiert sein. Wichtig ist jedoch, daß pro Phosphoratom im Mittel etwa 1 Polyalkoxyalkyletherrest enthalten ist. Die Dispergiermittel (C) werden vorzugsweise in Mengen von 0,5-5 und insbesondere 0,7-3,0 Gew.-%, bezogen auf die Bestandteile (B) der wäßrigen Beschichtungsmasse, eingesetzt. Andere, sonst für die Pigmentdispergierung üblicherweise verwendeten Dispergiermittel auf Basis niedrigmolekularer Polycarbonsäuren oder von Salzen der Polyphosphorsäure können höchstens in Mengen bis zu etwa 0,1 Gew.-%, bezogen auf (B) mitverwendet werden. Sobald die wäßrigen Beschichtungsstoffe nämlich größere Mengen dieser Dispergiermittel enthalten, wird die Lagerstabilität der Beschichtungsstoffe nachteilig beeinflußt.

Die Herstellung der erfundungsgemäßen Beschichtungsstoffe kann in einzelnen Fällen durch an sich bekanntes Dispergieren der Pigmente und Füllstoffe in einer Mischung der Komponenten (A) und (C) erfolgen.

Bevorzugt ist jedoch eine Arbeitsweise, bei der man zunächst eine wäßrige Suspension von Pigmenten oder Füllstoffen (B) in Gegenwart des Dispergiermittels (C) herstellt und danach in die so erhaltene Suspension das Bindemittel (A) einarbeitet. Man erhält auf diese Weise pigmentierte, wäßrige Beschichtungsstoffe, bei denen die Pigmentvolumenkonzentration 5-70, vorzugsweise 18-45% beträgt. Besonders bevorzugt sind wäßrige Beschichtungsstoffe, deren Pigmentvolumenkonzentration zwischen 25 und 35% liegt.

Als Neutralisationsmittel für die Phosphorsäuremonoester können die hierfür üblicherweise in Betracht kommenden Basen verwendet werden. Vorzugsweise verwendet man Ammoniak oder tert.-Amine wie Triethylamin.

Die Beschichtungsstoffe können als Bindemittel neben dem Bindemittel (A) weitere bekannte mit (A) verträgliche Bindemittel anteilig anstelle von (A) enthalten. Solche bekannten Bindemittel sind beispielsweise Primärdispersionen auf der Basis von Acrylsäureestercopolymerisaten oder wasserverdünnbare Alkydharze. Bis zu 70 Gew.-% des Bindemittels (A) können gegebenenfalls durch bekannte andere wäßrige, mit (A) verträgliche Bindemittel ersetzt werden.

Als weitere Hilfsstoffe können die erfundungsgemäßen Beschichtungsstoffe die sonst für wäßrige Beschichtungsstoffe üblichen Zusätze enthalten, z. B. Entschäumer, Verdickungsmittel, Filmbilدهilfsmittel bzw. Weichmacher und Lösemittel. Die Mengen dieser Produkte betragen bis höchstens 40%, bezogen auf die Komponente (A).

Die erfundungsgemäßen Beschichtungsstoffe werden als Korrosionsschutzfarbe, z. B. für Rostschutzgrundierungen, Korrosionsschutzfüllgrundierungen und -Deckanstriche oder auch als Straßenmarkierungsfarben verwendet. Sie vernetzen nach dem Auftragen auf ein Substrat, wobei die Vernetzungsreaktion bei Raumtemperatur relativ langsam bei erhöhter Temperatur jedoch beschleunigt verläuft. Die getrockneten Beschichtungen werden begrenzt lösemittelbeständig und zeichnen sich daher durch eine bessere Überstreichbarkeit mit lösemittelhaltigen Beschichtungsstoffen, eine verringerte Thermoplastizität und Rißbildungsanfälligkeit bei witterungsbeständiger Beanspruchung sowie durch eine verbesserte Wasserquellfestigkeit und einen besseren Korrosionsschutz für Metalle und andere Werkstoffe aus.

Die K-Werte der Copolymerisate wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie Band 13, Seiten 48-64 und 71-74 (1932) in Tetrahydrofuran bei einer Temperatur von 25°C und einer Polymerkonzentration von 1 Gew.-% gemessen; dabei bedeutet  $K = k \cdot 10^3$ .

Die Säurezahlen wurden nach DIN 53 402 gemessen und bedeuten mgKOH/g Copolymerisat. Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

#### Beispiel 1

45 In eine wäßrige Lösung, die durch Mischen von 25 Teilen Wasser,

5 Teilen Butyldiglykol,

1 Teil eines Phosphorsäuremonoesters mit einer Säurezahl von 270, erhalten durch Veresterung von Phosphorsäure mit dem Anlagerungsprodukt von 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isodecanol,

1 Teil konzentrierter Ammoniak,

2 Teilen eines handelsüblichen Entschäumers und

0,2 Teilen eines assoziativ wirksamen handelsüblichen Verdickungsmittels auf Polyurethanbasis erhalten wird und die einen pH-Wert oberhalb von 9 hat, werden nacheinander

55 15 Teile mikronisiertes Eisenoxidschwarz (ca. 0,002 mm mittlerer Teilchendurchmesser)

25 Teile Microcalcit (0,002 mm mittlerer Teilchendurchmesser) und

25 Teile mikronisiertes Eisenoxidrot eingerührt (ca. 0,002 mm mittlerer Teilchendurchmesser)

und am Dissolver 20 Min. dispergiert. In die so erhaltene Pigmentsuspension werden insgesamt 100 Teile einer 45%igen wäßrig-ammoniakalischen Dispersion (Bindemittel 1) portionsweise eingetragen und gut durchgemischt.

Das Bindemittel 1 wird nach der in Beispiel 1 der DE-OS 35 43 361 gegebenen Vorschrift hergestellt, in dem man in einer üblichen Rührapparatur zu einer Vorlage von 120 Teilen Ethanol innerhalb von 2,5 Stunden bei 80°C eine Mischung aus 228 Teilen Styrol, 300 Teilen n-Butylacrylat, 72 Teilen Acrylsäure, 18 Teilen tert.-Butylperoatoat und 90 Teilen Ethanol gleichmäßig zulaufen läßt und die Mischung nach Beendigung der Monomerenzugabe noch 2 Stunden bei 80°C nachpolymerisiert.

Dann fügt man bei 80°C innerhalb von 2 Stunden eine Mischung aus 288 Teilen Styrol, 312 Teilen Butylacrylat, 18 Teilen tert.-Butylperoatoat und 90 Teilen Ethanol zu und polymerisiert das Reaktionsgemisch noch anschließend weitere 4 Stunden bei 80°C. Man versetzt dann mit 63,3 Teilen 25%iger wäßriger Ammoniaklösung und

1100 Teilen Wasser und destilliert im Vakuum ein Ethanol-Wasser-Gemisch ab. Bereits während der Destillation fügt man soviel Wasser zu, daß man nach dem Entfernen des Ethanols eine wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 45 Gew.-% erhält.

Durch das oben beschriebene Vermischen der wäßrigen Lösung des Phosphorsäuremonoesters mit den Pigmenten und dem Bindemittel 1 erhält man einen wäßrigen Beschichtungsstoff mit einer Pigmentvolumenkonzentration von ca. 29%. Man fügt noch 0,2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtansatz eines handelsüblichen Entschäumers und noch soviel des oben angegebenen handelsüblichen Verdickungsmittels zu, daß der wäßrige Beschichtungsstoff eine Viskosität von 1,5 pas (gemessen mit dem ICI-Rotothinner, Kugel) hat.

## Beispiele 2-6

5

10

Wie in Beispiel 1 angegeben, werden mit den gleichen Rohstoffen jedoch den in der folgenden Tabelle aufgeführten Pigmenten und Füllstoffen sowie abgeänderten Dispersions- und Netzmittelmengen weitere wäßrige Beschichtungsstoffe hergestellt, die als Korrosionsschutzfarben einsetzbar sind:

15

mittlerer Teilchen- durchmesser [ $\mu$ m]	Beispiel Nr.					Vergleichs- beispiel 1
	2	3	4	5	6	
Calciumferrit	2	33	33			
Calciummolybdat	2		10			
Rutil	3		20	20	20	
Microcalcit	3	28	28	28	28	
Microdolomit	5		28			
Eisenoxidrot	2					40
Schwerspat	5			20	20	44
Bindemittel 1		100	100	100	180	100
Phosphorsäure- monoester		0,8	2	2	1	0,8
						30

20

25

25

35

40

45

50

55

Alle Farben sind über Monate bei Raumtemperatur lagerbeständig und koagulieren nicht.

Die Farben mit größerem Phosphorsäuremonoestergehalt fallen niedrigviskos aus und können daher mit einer größeren Menge Urethanverdicker nachverdickt werden. Sie weisen hohe Viskositätswerte bei hohem Schergefälle auf und sind daher für die Verarbeitung im Streichverfahren besser geeignet.

Zur Prüfung der Korrosionsschutzbeschichtungen werden die Farben der Beispiele 1 bis 6 auf ein entfettetes Tiefziehblech mit einer Trockenschichtdicke von 0,08 mm porenfrei aufgetragen und 1 Woche bei 23° und 65% rel. Feuchte bzw. 24 Std. bei 50° getrocknet. In analoger Weise wird die nach dem Vergleichsbeispiel 1 hergestellte Farbe geprüft.

Danach sind die Beschichtungen der Farben 1 bis 6 bei Einwirkung organischer Lösemittel, wie z. B. n-Propanol, Butylacetat oder Xylool im Gegensatz zum Anstrich der Vergleichsfarbe 1 nicht mehr auflösbar. Sie werden lediglich durch Lösemittel erweicht und angelöst, jedoch ohne zu runzeln oder infolge Hautbildung an der Oberfläche hochzuziehen, wie dies für oxidativ vernetzende Anstrichstoffe bekannt ist.

Die durchgetrockneten Anstriche der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe zeichnen sich daher durch bessere Überarbeitbarkeit mit lösemittelhaltigen Beschichtungsstoffen aus. Anstrichschäden, wie "Hochziehen" oder Ablösen des Grundastriches beim Überstreichen können so vermieden werden.

Die oben auf den Tiefziehblechen hergestellten Beschichtungen erhalten einen Schnitt und werden 300 h im Salzsprühtest nach DIN ... vergleichend beansprucht. Die Unterwanderung und Unterrostung am Schnitt ist danach um so geringer je höher der Gehalt an Calcium- bzw. Magnesium-Ionen bildenden Füllstoffen bzw. Pigmente in der Beschichtung ist. Die Beschichtung der Vergleichsfarbe nach Vergleichsbeispiel 1 bietet einen relativ geringen Schutz.

## Vergleichsbeispiel 2

55

Der im Beispiel 1 beschriebene Beschichtungsstoff wird ohne Zusatz des Netzmittels hergestellt, indem die Hälfte der Bindemittel-Dispersion bereits vor dem Zugeben der Pigmente und Füllstoffe als Pigmentnetzhilfe zugemischt wird. Die fertige Farbe ist instabil und koaguliert bald nach ihrer Fertigstellung.

## Vergleichsbeispiel 3

60

Man arbeitet analog wie in Beispiel 1 beschrieben, ersetzt jedoch den Phosphorsäuremonoester durch 0,8 bzw. 0,4 Teile eines gängigen niedermolekularen Polyacrylsäure-Ammoniumsalzes als Dispergiermittel.

Die Farben koagulieren innerhalb von wenigen Stunden bzw. Tagen, wobei die Farbe mit der höheren Netzmittelkonzentration schneller eindickt und unbrauchbar wird.

65

Vergleichsbeispiel 4

Man verfährt wie bei der Herstellung des Beschichtungsstoffs gemäß Beispiel 1, verwendet jedoch anstelle des Phosphorsäuremonoesters polyphosphorsaures Ammoniumsalz als Dispergiermittel. Die erhaltene Farbe ist 5 instabil.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65